



AUSLEGESCHRIFT 1111 394

F 30229 IVb/39 c

ANMELDETAG: 5. JANUAR 1960

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 20. JULI 1961

1

Durch die Methode der Mischpolymerisation ist es möglich geworden, hochmolekulare Verbindungen mit den verschiedensten Eigenschaften herzustellen.

In den üblichen Mischpolymerisaten sind die Einzelbausteine, die Monomeren, entweder statistisch, d. h. völlig ungeordnet, oder nach einem bestimmten, sich nach einem gewissen Abstand wiederholenden Bauschema verteilt. Die Eigenschaften eines Mischpolymerisats liegen zwischen den Eigenschaften der Reinpolymerisate aus den Monomeren, die zum Aufbau des Mischpolymerisats dienen, wobei das Mengenverhältnis der einzelnen Monomeren eine Rolle spielt und bestimmend dafür ist, wie weit das Mischpolymerisat in seinen Eigenschaften mehr dem einen oder anderen Reinpolymerisat ähnelt.

Durch die Methode der Pffropfpolymerisation, die definitionsgemäß mit zu den Mischpolymerisationen gehört, ist eine weitere Veränderung der Eigenschaften von Mischpolymerisaten im weiteren Sinn möglich. Allgemein versteht man unter Pffropfpolymerisaten verzweigte Polymerisate, bei denen die Zweige aus anderen monomeren Bausteinen aufgebaut sind als die polymere Stammkette. Da bei ihnen die Stammkette praktisch unverändert vorliegt, bleiben auch die Grundeigenschaften des Stammpolymerisats erhalten, zu denen nun die Eigenschaften der durch ein anderes Monomeres gebildeten Seitenzweige hinzukommen. Es ist also bei dieser Art der Copolymerisation, der Pffropfcopolymerisation, nicht eine Mittelwertbildung der verschiedenen Eigenschaften aus den Werten der Reinpolymerisate zu erwarten, wie es bei der üblichen Mischpolymerisation der Fall ist, sondern durch das Verfahren der Pffropfpolymerisation ist die Möglichkeit gegeben, bei einem Polymeren, dessen Vorzüge bekannt sind, dem aber diese und jene Eigenschaften noch fehlen, diese über den Weg der Pffropfung noch hinzuzufügen.

Verfahren zur Herstellung von Pffropfpolymerisaten

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Karl-Heinz Kahrs, Frankfurt/M.,
und Dr. Johann Wolfgang Zimmermann,
Frankfurt/M.-Unterliederbach,
sind als Erfinder genannt worden

2

Ein Nachteil der bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Pffropfpolymeren besteht darin, daß man in vielen Fällen ein sehr unübersichtliches Gemisch erhält, das aus folgenden Komponenten besteht:

- a) aus unverändertem vorgelegtem Polymerem, dem Primärpolymerisat,
- b) aus Pffropfpolymerisat,
- c) aus Reinpolymerisat aus dem Pffropfmonomeren.

Der Pffropfungsgrad drückt aus, in welchem Ausmaß das Monomere auf das vorgelegte Polymerisat gepffropft wurde bzw. in welchem Ausmaß es in der Einzelpolymerisation verbraucht wurde.

Nach »Industrie chimique Belge«, Bd. XXI, S. 1058, bzw. nach J. F. Voeks: »Journal of Polymer Science«, 18, S. 123 [1955], wird der Pffropfungsgrad durch folgenden Bruch wiedergegeben:

$$\text{Pffropfungsgrad} = \frac{\text{gebildetes Pffropfpolymeres}}{\text{gebildetes Pffropfpolymeres} + \text{Reinpolymerisat}}$$

Daß der Pffropfungsgrad gleich 1 ist, also kein Reinpolymerisat nebenher entstanden ist, ist eine ausgesprochene Seltenheit. Üblicherweise ist der Pffropfungsgrad sehr niedrig und beträgt 0,1 bis 0,2.

Aus den deutschen Patentanmeldungen I 5445 IVb/39 c und I 7967 IVb/39 c ist bekannt, Acrylnitril in wäßriger Phase auf wasserlösliche Polymere zu pffropfen. Als wasserlösliche Polymere werden dabei erwähnt: Polyvinylalkohol, Cellulosemethylläther, Polyvinylpyrrolidon, Polyäthylenglykol. In diesen Ver-

öffentlichungen wird die Herstellung von Polyacrylnitrilen beschrieben, die 5 bis 40 Gewichtsprozent des wasserlöslichen Polymeren eingebaut enthalten.

Der Vorteil dieser Pffropfpolymeren liegt in der besseren Anfärbbarkeit der aus ihnen hergestellten synthetischen Fasern. Jedoch besitzen Pffropfpolymeren auch erhebliche Nachteile. So weisen A. Huniar und H. Reichert in einem Artikel in »Faserforschung und Textiltechnik«- Bd. 7, S. 213 bis 221 [1956], bei der Besprechung von Pffropfpolymerisaten

von Acrylnitril auf Polyvinylalkohol bzw. auf Polyacrylsäure darauf hin, daß sich diese Pfröpfpolymerisate allgemein schlechter lösen als die reinen Polymerisate, daß sie offensichtlich mehr den Quellungs-
zustand als den Lösungszustand bevorzugen.

In vielen Fällen enthalten derartige Pfröpfpolymerisate des Acrylnitrils auf wasserlösliche Polymere auch noch Salzreste, die die Qualität der aus Pfröpfpolymeren hergestellten Zwischen- und Endprodukte bekannterweise stark herabsetzen. Die Salzreste im Polymeren sind dadurch bedingt, daß die wäßrige Phase, in der polymerisiert wurde und aus der das Polymerisat abgeschieden wurde, im allgemeinen beträchtliche Salzmengen enthält. (Siehe z. B. Beispiel 1 der Patentanmeldung I 5445 IV b/39 c, wo auf 1250 Teile Acrylnitril 250 Teile wasserfreies Natriumsulfat eingesetzt werden, oder Beispiel 4, wo auf nur 16 Teile Acrylnitril sogar 20 Teile Magnesiumsulfat eingesetzt werden, oder Beispiel 5, wo auf 1340 Teile Acrylnitril 600 Teile Natriumsulfat verwendet werden.)

In der Patentanmeldung I 7967 IV b/39 c ist auf S. 2, linke Spalte, Zeile 20 bis 25, erläutert worden, warum ein Zusatz derart hoher Salzmengen notwendig ist. Durch den Einbau wasserlöslicher Polymerer in das hydrophobe Polyacrylnitril ist das Pfröpfpolymerisat viel hydrophiler geworden, was zur Folge hat, daß sich ein derartiges Produkt nur schlecht filtrieren läßt und daher einen Salzzusatz zur Erreichung ausreichender Filtrierbarkeit erforderlich macht. Ohne den Salzzusatz würden beträchtliche Aufarbeitungsschwierigkeiten des gepfropften Polyacrylnitrils entstehen.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß die Verarbeiter von Polyacrylnitril als Lösungsmittel für dieses Polymere bei weitem das sehr kostspielige Dimethylformid vor konzentrierten Salzlösungen, wie z. B. Calciumrhodanid, bevorzugen, um zu vermeiden, daß das aus der Lösung z. B. nach einem Trocken- oder Naßspinnverfahren wieder isolierte Festpolymerisat noch Salze eingeschlossen enthält.

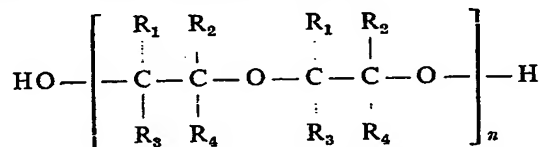
Es wurde nun gefunden, daß man überraschenderweise diese Schwierigkeiten in sehr einfacher Weise ausschalten kann, wenn man stickstoffhaltige Monomere, z. B. Acrylnitril, in Gegenwart von Polyalkylenglykolen unter Ausschluß von Wasser in homogener Phase polymerisiert, wobei man in hohen Ausbeuten die gewünschten Pfröpfpolymerisate unmittelbar erhält.

Es wurde weiter gefunden, daß sich an Stelle von stickstoffhaltigen Monomeren auch Olefine, wie Äthylen, Propylen und höhere Olefine, auf Polyalkylenglykole in ausgezeichneter Weise pfröpfpolymerisieren lassen, wenn die Pfröpfpolymerisation in homogener und praktisch wasserfreier Phase vorgenommen wird. Ebenso können auch Mischungen aus einem oder mehreren stickstoffhaltigen Monomeren und einem oder mehreren Olefinen auf Polyalkylenglykole pfröpfpolymerisiert werden.

Als geeignete stickstoffhaltige Monomere seien Monomere vom Typ des Acrylnitrils, Methacrylnitrils, Acrylamids, Methacrylamids und Vinylidencyanids

verstanden, gegebenenfalls in Mischung unter sich in Mischung mit anderen mischpolymerisationsfähigen Verbindungen, z. B. Vinylacetat, Vinylchlorid, Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Styrol, Isobutylen, 2-Vinylpyridin, wobei der Anteil dieser mischpolymerisationsfähigen, zuletzt genannten Monomeren im Gemisch weniger als 50% betragen soll.

Unter dem Begriff »Polyalkylenglykole« sollen hier Polyäthylenglykole bzw. Verbindungen folgender allgemeiner Form verstanden werden:



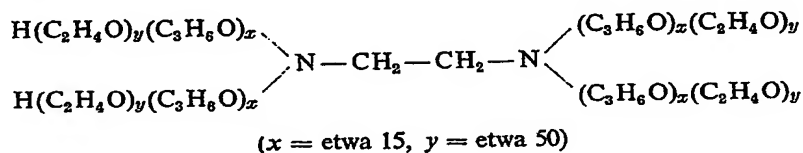
wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls auch substituierte Alkyl-, Aryl, Aralkyl und Cycloalkylreste bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 nicht Wasserstoff bedeuten soll; n bedeutet 1 oder eine höhere ganze Zahl.

Die genannten Polyalkylenglykole können sowohl wasserlöslich als auch wasserunlöslich sein. Mit besonderem Vorteil werden für das erfindungsgemäße Verfahren solche Polyalkylenglykole verwendet, die zumindest bei der Siedetemperatur des Monomeren bzw. des Monomeren Gemisches in diesem wenigstens teilweise löslich sind.

Als Polyalkylenglykole kommen z. B. in Frage: Polyäthylenglykole bis zu einem Molekulargewicht von mehreren Millionen, vorzugsweise solche mit einem Molekulargewicht von etwa 2000 bis 25 000, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole, Polyisobutylenglykole, noch höhere Polyalkylenglykole sowie substituierte Polyalkylenglykole, wie Polyphenyläthylenglykole. In Betracht kommen ferner Produkte, die aus Co- und Terpolymeren des Äthylenoxyds, Propylenoxyds, 1,2-Epoxybutans, Isobutylenoxyds sowie noch höherer Alkylenoxyde untereinander bestehen und die gegebenenfalls auch Chloroprenoxyd eingebaut enthalten können.

Ferner sind als Ausgangsprodukte geeignet: Segmentpolymerisate, wie oxäthylirtes Polypropylenoxyd, das also aus einem Polypropylenoxyd-Mittelstück besteht, auf das an beiden Enden je mehrere Mole Äthylenoxyd aufpolymerisiert sind, oxäthylirtes Butylenoxyd, bei dem also auf dem Polybutylenoxydkern Äthylenoxyd aufpolymerisiert ist, oder Produkte, die aus einem Mittelstück aus einem Propylenoxyd-Butylenoxyd-Mischpolymerisat bestehen, das wiederum mit Äthylenoxyd umgesetzt ist. Dasselbe gilt sinngemäß für entsprechende Produkte höherer homologer Alkylenoxyde.

Für die Pfröpfpolymerisation sind ferner Derivate obenerwähnter Polyalkylenglykole geeignet, deren endständige Hydroxylgruppen beiderseits oder nur an einer Seite mit mono- oder mehrfunktionellen Verbindungen veräthert oder verestert oder aminiert sind, z. B. die Verbindung



Es können also für die erfindungsgemäße Pffropfpolymerisation z. B. alle Verbindungen eingesetzt werden, die durch Anlagerung von Alkylenoxyden an Verbindungen mit aktiven Wassertoffatomen erhalten werden, also an ein- und mehrwertige Alkohole, Phenole, aliphatische Säuren, primäre und sekundäre Mono- und Polyamine, unsubstituierte und am Stickstoff monosubstituierte Carbonsäure- und Sulfonsäureamide, aliphatische Mercaptane, sofern diese oxalkylierten Produkte eine gewisse Mischbarkeit mit den Monomeren bzw. Monomeregemischen zeigen.

Alle diese Polyalkylenglykole können für sich allein oder auch im Gemisch miteinander eingesetzt werden.

Die stickstoffhaltigen Monomeren bzw. Monomeregemische werden in einer Menge von 1 bis 99 Gewichtsprozent in Gegenwart von 99 bis 1 Gewichtsprozent Polyalkylenglykolen verwendet. Bezogen sind die Prozentangaben auf das Gesamtgemisch aus Monomeren bzw. Monomeren und Polyalkylenglykol.

Die Pffropfpolymerisation wird aktiviert durch radikalische Aktivatoren, wie organische Peroxyde, z. B. Dibenzoylperoxyd, Diacetylperoxyd, Dilauroylperoxyd, durch Azo-Körper, wie α, α' -Azobisisobutyronitril, durch Redoxsysteme, wie Dibenzoylperoxyd—Benzoin. Auch Aktivierung durch Bestrahlung kommt in Betracht.

Die genannten Aktivatoren werden in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 0,05 bis 3%, eingesetzt, bezogen auf das Gemisch aus Monomeren und Polyalkylenglykolen.

Es ist für den Ablauf der erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisation nicht entscheidend, wie der Aktivator zur Reaktionsmischung gegeben wird. Man kann also z. B. einen geeigneten Aktivator im Monomeren, z. B. Acrylnitril, lösen und diese Lösung zu dem auf 75° C erwärmten Polyalkylenglykol geben, oder man setzt den Aktivator dem vorgelegten Polyalkylenglykol zu, heizt auf 75° C auf und läßt dann z. B. das monomere Acrylnitril kontinuierlich oder portionsweise zum Polyalkylenglykol zulaufen. Man kann auch alle drei Komponenten, das Polyalkylenglykol, das Monomere und den Aktivator, mischen und gemeinsam erhitzen. Der Aktivator kann schließlich auch in das Reaktionsgemisch aus Monomeren und Polyalkylenglykol eingeschleust werden. Welcher Methode der Vorzug zu geben ist, hängt von den jeweiligen Mengenverhältnissen Polyalkylenglykol—Monomeres und den Reaktionsbedingungen ab.

Bei der Kombination aus Polyäthylenglykol und Acrylamid in Mengenverhältnissen von 80 : 20 Gewichtsprozent kann man z. B. beide Komponenten gleichzeitig zusammen mit Dibenzoylperoxyd zur Umsetzung bringen.

Bei einer Kombination von Acrylnitril mit einem Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht etwa 25 000 in Mengenverhältnissen 60 : 40 Gewichtsprozent empfiehlt es sich, den Aktivator in Acrylnitril zu lösen und diese Lösung langsam zu dem Polyäthylenglykol zu geben, wo dann unter den gewählten Reaktionsbedingungen sofort Reaktion eintritt.

Obwohl die erfindungsgemäße Pffropfpolymerisation mit Vorzug ohne Zusatz von Verdünnungs- oder Lösungsmitteln arbeitet, so ist doch eine Mitverwendung von organischen Lösungsmitteln nicht ausgeschlossen.

Die bei der erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisation einzuhaltenden Reaktionsbedingungen sind folgende :

Die Reaktionsteilnehmer müssen während der Reaktion im Reaktionsgefäß in möglichst engem Kontakt miteinander gebracht werden, es ist also für gute Durchmischung zu sorgen.

In Fällen, in denen stickstoffhaltige Monomere gegenüber dem Polyalkylenglykol im Überschuß eingesetzt werden, ist es entweder ratsam, zur besseren Wärmeabführung das Monomere allmählich in das vorgelegte Polyalkylenglykol einzutragen oder eine Lösung von Polyalkylenglykol in dem betreffenden Monomeren langsam in das Reaktionsgefäß einzutropfen.

Die Reaktionstemperatur richtet sich nach dem gewählten Monomeren sowie nach dem verwendeten Aktivatorsystem. Sie liegt im allgemeinen zwischen 50 und 100° C. Es kann aber auch bei tieferer oder höherer Temperatur gearbeitet werden, gegebenenfalls unter Druck.

Besonders in Gegenwart von Äthylen, aber auch bei Propylen, Isobutylen empfiehlt es sich, unter Druck, z. B. bei etwa 2 bis 2000 at, zu arbeiten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann chargenweise oder auch kontinuierlich durchgeführt werden. Es ist vorteilhaft, die Umsetzung in inerte Atmosphäre, z. B. in Gegenwart von Stickstoff, durchzuführen.

Reste von nicht umgesetzten Monomeren, soweit sie flüchtig sind, können durch Anlegen von Vakuum oder z. B. durch Wasserdampfdestillation entfernt werden.

Wegen der Möglichkeit, die verschiedensten Polyalkylenglykole bzw. Polyalkylenalkylenglykolderivate bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen, können Pffropfpolymerisate mit sehr unterschiedlichen und dem jeweiligen Verwendungszweck weitgehend angepaßten Eigenschaften hergestellt werden.

Die Pffropfpolymerisate aus Polyäthylenglykol und Polyacrylnitril eignen sich als Ausgangsprodukt für Fasern; ihre Darstellung ist wesentlich einfacher als im wäßrigen Medium, wo mit dem Komponentenpaar Acrylnitril—Polyäthylenglykol eine Emulsion enthält, die erst gefällt werden muß, wobei wiederum das für die Faserherstellung heikle Problem der restlosen Entfernung von Salzen aus dem Faserrohstoff besteht, wie bereits oben beschrieben.

Die Produkte, die aus Polyalkylenglykolen in Gegenwart eines Unterschusses von Monomeren erfindungsgemäß hergestellt werden können, eignen sich als Emulgatoren und Schutzkolloide und weiter als Textilhilfsmittel.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte sind teilweise flüssig, teils wachsartig, teils fest. Die Löslichkeiten sind ebenfalls sehr unterschiedlich, je nachdem, ob wasserlösliche oder wasserunlösliche Polyalkylenglykole oder ob z. B. Acrylnitril oder Acrylamid eingesetzt wurden.

Beispiel 1

In ein mit Rückflußkühler und Tropftrichter ausgerüstetes Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 10 Gewichtsteile einer Lösung, bestehend aus 90 Gewichtsteilen Acrylnitril, 10 Gewichtsteilen eines Polyäthylenglykols vom Mole-

7

kulargewicht 25 000 und 0,35 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd, eingefüllt und durch Erwärmen in einem 80° C heißen Wasserbad anpolymerisiert.

Nach dem Anspringen der Polymerisation läßt man das übrige Gemisch im Laufe von etwa 1,5 Stunden langsam zulaufen.

Das Pfpfopolymerisat fällt aus, da es sowohl im Monomeren als auch in obigem Gemisch unlöslich ist.

Nach Beendigung des Monomerenzulaufs wird die Badtemperatur während zweier Stunden auf 95° C gesteigert und schließlich das nicht umgesetzte Acrylnitril durch Anlegen eines Vakuums von etwa 30 Torr entfernt. Eventuell nicht umgesetztes Polyäthylenglykol wird entfernt, indem das Produkt in der Wärme in Dimethylformamid aufgelöst wird und unter schnellem Rühren in viel Wasser wieder ausgefällt wird. Diese Umfällung wird dreimal wiederholt, das Produkt dann abfiltriert und im Vakuum bei 40° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Man erhält 90 Gewichtsteile eines schwachgelbgefärbten Pulvers, welches nach der Morgan-Bestimmung 8,9 Gewichtsprozent an gebundenem Äthylenoxyd enthält. (Die Äthylenoxydbestimmung wird nach der von Morgan in »Ind. Engng. Chem.«, 18, S. 500 [1946], angegebenen Methode durchgeführt.)

Beispiel 2

In einem Rührkessel mit Mantelheizung, der mit Thermometer, Rückflußkühler und Dosierpumpe versehen ist, werden bei 80° C unter einer Stickstoffatmosphäre 2000 Gewichtsteile Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 2000, welches mit 4,2 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxyd vermischt ist, aufgeschmolzen. In diese Mischung werden nun langsam 424 Gewichtsteile Acrylnitril im Laufe von 2 Stunden eingepumpt. Danach rührt man die Mischung 1,5 Stunden bei einer Manteltemperatur von 100° C und legt zum Schluß für 1/2 Stunde ein Vakuum an den Kessel, um eventuell nichtgebundenes Acrylnitril zu entfernen.

Das Polyäthylenglykolderivat wird als Schmelze aus dem Kessel auf Bleche abgelassen, wo es zu flachen Platten erstarrt.

Das schwachgelbe Produkt ist kolloidal in Wasser löslich, seine 10%ige Lösung in Wasser hat eine Viskosität von 41,5 cP, bei 20° C gemessen, die Oberflächenspannung einer 1%igen wäßrigen Lösung beträgt 47 dyn/cm. Der Gehalt an gebundenem Acrylnitril beträgt 17,1%.

Beispiel 3

In einem Knetter mit Mantelheizung und Innenthermometer wird folgende Mischung unter Stickstoff bei 80° C aufgeschmolzen:

528 Gewichtsteile Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 25 000,

2 Gewichtsteile Dilauroylperoxyd,

150 Gewichtsteile Acrylamid.

Nachdem die Mischung homogen geschmolzen ist, wird die Temperatur auf 95° C erhöht und 1,5 Stunden weitergeknetet.

Das Produkt wird als Schmelze abgelassen und zu flachen Platten vergossen.

Es ist wachsartig, farblos und klar in Wasser löslich; die Viskosität einer 10%igen wäßrigen Lösung

beträgt 31 cP bei 20° C, die Oberflächenspannung einer 1%igen wäßrigen Lösung beträgt 48 dyn/cm.

Beispiel 4

In ein mit Rückflußkühler und Tropftrichter ausgerüstetes Reaktionsgefäß werden 10 Gewichtsteile einer Lösung, bestehend aus 70 Gewichtsteilen Acrylnitril, 30 Gewichtsteilen eines Polypropylen glykols vom Molekulargewicht 2000 und 0,7 Gewichtsteilen α, α' -Azobisisobutyronitril, eingefüllt und durch Erwärmen in einem 80° C heißen Wasserbad anpolymerisiert.

Nach dem Anspringen der Polymerisation läßt man das übrige Gemisch im Laufe von etwa 2,5 Stunden langsam zulaufen. Dabei wird die Badtemperatur auf konstanter Höhe von etwa 85° C gehalten.

Das Pfpfopolymerisat fällt aus, da es sowohl im Monomeren als auch in obigem Gemisch unlöslich ist.

Nach Beendigung des Monomerenzulaufs wird 3 Stunden erhitzt bei einer Badtemperatur von 95° C und schließlich das nicht umgesetzte Monomere durch Anlegen eines Vakuums von etwa 30 Torr entfernt.

Das Produkt wird 3 Stunden in siedendem Methanol ausgekocht, abfiltriert und so lange mit Methanol gewaschen, bis das Waschmethanol mit einer Kaliumwismutjodidlösung keine Fällung mehr gibt.

Das Produkt wird dann im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 40° C getrocknet.

Man erhält 65 Gewichtsteile eines gelbstichigen körnigen Produktes, für das nach 48stündiger Extraktion in Methanol und anschließender Trocknung die folgenden Analysenwerte ermittelt wurden:

Stickstoffgehalt
(nach Kjeldahl bestimmt) ... 23,2%

Oxypropylgehalt
(nach Morgan bestimmt) 4,5%

Beispiel 5

In ein mit Rückflußkühler und Tropftrichter ausgerüstetes Reaktionsgefäß werden 10 Gewichtsteile einer Lösung, bestehend aus 90 Gewichtsteilen Acrylnitril, 10 Gewichtsteilen eines oxäthylierten Polypropylenoxyds mit einem Molekulargewicht von 4500 und einem Oxäthylgehalt von etwa 75% und 0,9 Gewichtsteilen α, α' -Azobisisobutyronitril, eingefüllt und durch Erwärmen in einem 80° C heißen Wasserbad anpolymerisiert.

Nach dem Anspringen der Polymerisation läßt man das übrige Gemisch im Laufe von etwa 1,5 Stunden gleichmäßig zulaufen.

Das Pfpfopolymerisat fällt aus, da es sowohl im Monomeren als auch in obigem Gemisch unlöslich ist.

Nach Beendigung des Zulaufs des Monomeren ist der Rückfluß des Monomeren in etwa 15 Minuten beendet. Dann wird die Badtemperatur auf 95° C gesteigert und schließlich das nicht umgesetzte Acrylnitril durch Anlegen eines Vakuums von etwa 30 Torr entfernt. Das Pfpfopolymerisat wird durch 3stündiges Behandeln mit kochendem Wasser von anhaftendem oxäthyliertem Polypropylenoxyd befreit, abfiltriert und im Vakuum bei 40° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Man erhält 63 Gewichtsteile eines gelbstichigen körnigen Materials, das für die Analyse weitere

48 Stunden mit Methanol extrahiert wurde. Folgende analytische Werte wurden gefunden:

Stickstoffgehalt	
(nach Kjeldahl bestimmt) ...	23,6%
Oxyalkylgehalt	
(nach Morgan bestimmt)	5,9%

Beispiel 6

In einer wie im Beispiel 2 beschriebenen Apparatur wird eine Lösung von 1950 Gewichtsteilen Acrylnitril, 48 Gewichtsteilen Acrylamid, 220 Gewichtsteilen Polyäthylenglykol vom Molekulargewicht 30 000 und 6,4 Gewichtsteilen Ammoniumpersulfat in 6000 Gewichtsteilen Dimethylformamid 85 Stunden bei 30° C und danach weitere 60 Stunden bei 55° C gerührt.

Nicht umgesetztes Acrylnitril wird durch eine kurze Vakuumdestillation bei 50° C und 8 Torr aus der viskosen Pffropfpolymerisatlösung entfernt. Die Lösung hat eine Viskosität von 1100 cP.

Ein Film aus dieser Lösung gegossen ist klar; er verliert bei einer Extraktion mit Methanol nur 0,7% an Gewicht.

Der Oxäthylgehalt dieses Films nach erschöpfender Extraktion mit Methanol beträgt 8,1% (bestimmt nach Morgan). Eine 1%ige Lösung des wie oben beschrieben isolierten Pffropfpolymerisats in Dimethylformamid besitzt eine relative Viskosität von 1,7.

Die Pffropfpolymerisatlösung eignet sich sehr gut zum Verspinnen- ohne noch irgendeiner Reinigungsbehandlung vorher unterzogen werden zu müssen. Die daraus hergestellten Fasern zeichnen sich gegenüber Fasern aus einem Acrylnitril-Acrylamid-Mischpolymerisat, bei dem die Monomeren im gleichen Verhältnis, wie oben angegeben, mischpolymerisiert

wurden, durch erhöhte Hydrophilie und verbesserte Anfärbbarkeit aus.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Pffropfpolymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß olefinische Monomere, wie Äthylen, Propylen und höhere Homologe, oder stickstoffhaltige Monomere, wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, allein oder in Mischung miteinander oder im Gemisch mit anderen mischpolymerisationsfähigen Verbindungen in Gegenwart von Polyalkylenglykolen unter Ausschluß von Wasser, aber gegebenenfalls unter Zusatz von organischen Lösungsmitteln, in homogener Phase radikalisch oder durch Bestrahlung polymerisiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als stickstoffhaltiges Monomeres Methacrylamid verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyalkylenglykol Polyäthylenglykol oder Polypropylenglykol verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyalkylenglykol oxäthylisierte Polypropylenglykole oder stickstoffhaltige Polyalkylenglykole verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Gewichtsverhältnisse von stickstoffhaltigem Monomerem zum Polyalkylenglykol von 1:99 bis 99:1, bezogen auf das eingesetzte Gemisch aus Monomerem und Polyalkylenglykol, verwendet werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 1 081 230.

PATENT SPECIFICATION

NO DRAWINGS

969,965



969,965

Date of Application and filing Complete Specification Jan. 5, 1961.

No. 567/61.

Application made in Germany (No. F30229 IVb/39c) on Jan. 5, 1960.

Complete Specification Published Sept. 16, 1964.

© Crown Copyright 1964.

Index at acceptance: —C3 G (1B1, 1C1, 1CX, 2B, 2C, 2D, 3A2, 3A5, 3C2, 3C3)

International Classification: —C 08 f

COMPLETE SPECIFICATION

Process for the manufacture of Graft Copolymers

- We, FARBWERKE HOECHST AKTIEN-GESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning, a body corporate recognised under German law, of Frankfurt (M)-Hoechst, Germany, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—
- 10 The present invention relates to a process for the manufacture of graft copolymers.
- It is known that conventional copolymers contain the individual structural elements, that is, the monomers, in either statistic, that is, irregular distribution, or in regular distribution, that is, the monomers follow one another in a certain structural sequence. The properties of a copolymer represent mean values of the properties of homopolymers of the monomers used for making the copolymer. The ratio of weight in which the individual monomers are used determines to what extent the properties of a copolymer resemble those of one or the other homopolymer.
- 25 The properties of copolymers can be still further modified by graft polymerisation, which is a special variant of copolymerisation. Graft copolymers are usually understood to represent branched polymers in which the polymeric branchings are built from monomeric structures other than those used for making the trunk polymer. In view of the fact that graft copolymers contain the trunk polymer chain substantially unchanged, the basic properties of the trunk polymer are maintained to which the properties of side branchings formed by another monomer are added. This type of polymerisation, that is, graft polymerisation, cannot therefore be expected, as would customary polymerisation, to lead to copolymers having properties which represent mean values of the properties of homopolymers. In other words, graft polymerisation permits one or the other lacking property to be imparted to a polymer whose favourable properties are known.
- The processes which are known for making graft copolymers involve the disadvantage that in many cases a very heterogeneous mixture containing the following components is obtained:
- a) unchanged trunk polymer
 - b) graft copolymer
 - c) homopolymer of the monomer used for making the graft copolymer.
- 55 The "degree of grafting" is usually understood to define the extent to which the monomer was grafted on to the starting polymer or inversely to what extent the monomer was consumed in homopolymerisation.
- In "Industrie Chimique Belge", volume XXI, No. 10, page 1058 and in an article by J. F. Voeks published in "Journal of Polymer Science", vol. 18, page 123 (1955), the degree of grafting is defined as follows:

$$\text{degree of grafting} = \frac{\text{graft copolymer formed}}{\text{graft copolymer formed} + \text{homopolymer}}$$

- The case where the degree of grafting is 1, that is where no homopolymer is formed, is rare. The degree of grafting is usually very low and amounts to 0.1 to 0.2.
- 70 It has already been proposed, inter alia in Specification No. 733,093, to graft acrylonitrile in the aqueous phase on to water-soluble polymers or more especially polyvinyl alcohol, cellulose methyl ether, polyvinyl pyrrolidone or polyethylene glycol. These publications describe the manufacture of polyacrylonitriles which contain 5—40% by weight of incorporated water-soluble polymer.

Such graft polymerisation offers the advantage that synthetic fibres made from the graft copolymers so produced exhibit better dyeability. The graft copolymers so made also possess, however, considerably disadvantages. In "Faserforschung und Textiltechnik", vol. 7, No. 5, pages 213—221 (1956), A. Hunyar and H. Reichert in discussing graft copolymers of acrylonitrile and polyvinyl alcohol or polyacrylic acid stated that these graft copolymers generally are more sparingly soluble than homopolymers since they obviously tend to be swollen rather than dissolve.

In many cases, such graft copolymers of acrylonitrile and water-soluble trunk polymers also contain salt residues which considerably impair the quality of intermediates and end products made from these graft copolymers. The graft copolymers contain residues of salt in view of the fact that the aqueous phase in which polymerisation was carried out and from which the graft copolymer was separated generally contains considerable amounts of salt. (In Example 1 of British Patent Specification No. 715,194, 250 parts of anhydrous sodium sulphate are used per 1250 parts of acrylonitrile; in Example 17 there are used 20 parts of magnesium sulphate per 16 parts acrylonitrile and in Example 19 there are used 600 parts of sodium sulphate per 1340 parts of acrylonitrile).

In British Patent Specification No. 742,900, page 2, lines 69—77, it is stated why such great amounts of salt must be added. In view of the fact that the graft copolymers obtained by the process described in that patent application are prepared using water-soluble trunk polymers as starting material, they do exhibit pronounced hydrophilic properties. These graft copolymers therefore can only be filtered with difficulty and salt must be added to produce sufficient filterability. Without salt being added, the isolation of the graft copolymers would involve considerable processing difficulties.

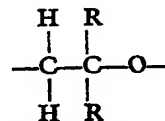
It should be observed that in the processing of polyacrylonitrile the expensive dimethylformamide has been preferred as solvent for this polymer to concentrated salt solutions such, for example, as calcium thiocyanate, so as to avoid the possibility of the solid polymer isolated from the solution still containing included salt, for example, after dry or wet spinning.

The present invention is based on the observation that the above difficulties can surprisingly be avoided in a simple manner by polymerising an ethylenically unsaturated nitrogen-containing monomer in bulk or in solution in an organic solvent and with the use of free-radical polymerisation initiating means in the presence of a 1:2-epoxy-

hydrocarbon polymer as trunk polymer and in the absence of water, the desired graft copolymer being immediately obtained in a high yield.

As nitrogen-containing monomers there may advantageously be used, for example: acrylonitrile, methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide or vinylidene cyanide. They may be used, if desired, in admixture with one another or in admixture with other ethylenically unsaturated copolymerisable compounds, such, for example, as vinyl acetate, vinyl chloride, esters of acrylic acid and methacrylic acid, styrene, or isobutylene. These last-mentioned copolymerisable monomers may appear in the total monomer mixture in a proportion of 1—50% by weight.

The term "1:2-epoxyhydrocarbon polymer" as used herein is intended to mean polymers containing n structural units of the formula:



wherein R represents hydrogen or an alkyl radical containing 1—6 carbon atoms or a phenyl radical, and n represents a whole number of from 5 to 50,000, preferably from 7 to 10,000.

The above 1:2-epoxyhydrocarbon polymers may be water-soluble or water-insoluble. It is especially advantageous to use those 1:2-epoxyhydrocarbon polymers which are at least partially soluble in the monomers or mixture of monomers at the boiling temperature of these monomers.

The above 1:2-epoxyhydrocarbon polymers are usually prepared by polyaddition of 1:2-epoxy-compounds, for example 1:2-alkylene oxides as, for instance, ethylene oxide or propylene oxide, to compounds containing 1 to 4 active hydrogen atoms, for example, water, monohydric to tetrahydric aliphatic alcohols, saturated mono- and dicarboxylic acids, monoamines and diamines, or phenols.

The radicals of these compounds form only one of the two terminal groups of the 1:2-epoxyhydrocarbon polymer. The other terminal group generally is a hydroxyl group which may be etherified or esterified.

The nature of the terminal groups in the trunk polymer is not critical in view of the fact that graft polymerisation takes place at the polyether chain.

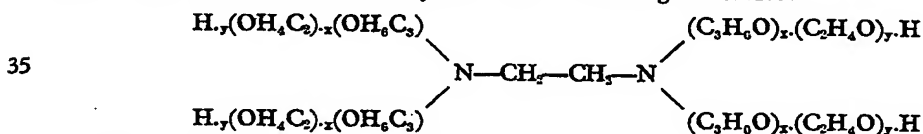
As the trunk polymer there are advantageously used more especially: polyethylene glycols having a molecular weight of 500 up to about 2,200,000 (polyethylene glycols having such a high molecular weight are made, for example, by the Union Carbide Chemical Corporation, New York) or preferably polyethylene glycols having a mole-

cular weight of 1000 to 50,000; polypropylene glycol having a molecular weight of 500 to 10,000; polybutylene glycol, polyisobutylene glycol or still higher homologous polyalkylene glycols or polystyrene oxide. There may also be used those products which consist of copolymers and terpolymers of ethylene oxide, propylene oxide, 1:2-epoxybutane, 1:2-isobutylene oxide and still higher 1:2-alkylene oxides, which are mixed with one another and may contain incorporated chloroprene oxide.

As further suitable starting materials there may be used segmented polymers such, for example, as oxyethylated polypropylene glycol containing polypropylene glycol as central portion and several mols of ethylene oxide

grafted on to the two terminal hydroxyl groups; or oxyethylated butylene oxide in which ethylene oxide is grafted-on-to-the polybutylene glycol middle component; or products which contain as middle component a propylene oxide/butylene oxide copolymer reacted with ethylene oxide. The same applies in analogous manner to corresponding products of higher homologous alkylene oxides.

For graft polymerisation there may also be used derivatives of the aforesaid polyalkylene glycols whose terminal hydroxylic groups are etherified, esterified or aminated on both sides or on one side with monofunctional or polyfunctional compounds, for example the following substance:



in which x is about 15 and y is about 50.

All these 1:2-epoxyhydrocarbon polymers may be used alone or in admixture with one another as the trunk polymer.

The ratio by weight of nitrogen-containing monomer or mixture of monomers containing nitrogen to the 1:2-epoxyhydrocarbon polymer or polymers used as trunk polymer may vary within wide limits, for example, between 99:1 and 1:99 parts by weight.

As the free-radical polymerisation initiating means there are advantageously used free radical-liberating compounds such, for example, as organic peroxides, for example, di-benzoyl-peroxide, di-acetyl-peroxide, di-lauroyl-peroxide; or organic percarbonates for example, diisopropyl-percarbonate; or azo-compounds, for example, α : α' -azobisisobutyronitrile; or alkali metal persulphates, for example ammonium persulphate; or redox systems, for example, dibenzoyl-peroxide/benzoin. The graft polymerisation may also be activated by irradiation, for example, with light.

The above polymerisation initiators may be used in a proportion of from 0.01 to 10% by weight, advantageously 0.05 to 3% by weight, calculated on the weight of the mixture of monomer or monomers and trunk polymer.

For the course of the graft polymerisation, it is not of decisive importance how the initiator is added to the reaction mixture. Thus, for example, an appropriate initiator may be dissolved in the monomer, for instance acrylonitrile, and the resulting solution added to the trunk polymer which is heated to 75° C. Alternatively, the initiator may be added to the trunk polymer, the whole heated to 75° C. and acrylonitrile, for example, is added continuously or discontinuously to the trunk polymer. Still further, all three com-

ponents, that is, trunk polymer, monomer and initiator, may be mixed and heated together. The catalyst may also be introduced into the reaction mixture of monomer and trunk polymer. Which specific method is to be used depends on the respective ratio by weight of the trunk polymer or trunk polymers to the monomer or monomers, and on the reaction conditions in a given case.

In graft polymerising, for example, 20 parts by weight acrylamide with 80 parts by weight polyethylene glycol having a molecular weight of 4000, the initiator, for example dibenzoyl-peroxide, may be added to the mixture of trunk polymer and monomers.

For graft polymerisation of, for example, acrylonitrile with a polyethylene glycol having a molecular weight of about 25,000 in a ratio by weight of 60:40% by weight, it is advantageous to dissolve the initiator in acrylonitrile and to add the resulting solution slowly to the polyethylene glycol. Reaction sets in immediately under these reaction conditions.

The graft polymerisation according to this invention is advantageously conducted without a diluent or solvent being added, but it may also be carried out in the presence of an organic solvent, as, for example, a saturated, aliphatic alcohol containing 1—4 carbon atoms, an acetic acid ester of such an alcohol, a saturated ketone containing 3—5 carbon atoms, dimethyl sulphoxide, benzene or dimethyl-formamide.

When the graft polymerisation is carried out in solution, it is generally advantageous to work at a concentration such that the sum of the trunk polymer or polymers+monomer or monomers corresponds to 20—95% by weight of the total weight of the solution.

The reaction conditions to be observed

during the graft polymerisation are as follows:—the reactants should be contacted fairly intimately with one another during the reaction in the reaction vessel. In other words, the reactants should be thoroughly mixed. In those cases where nitrogen-containing monomers are used in an excess amount over the 1:2-epoxyhydrocarbon polymer, for example, in a proportion exceeding 50% by weight, calculated on the weight of the reaction mixture, it is advantageous for better dissipation of the reaction heat to introduce the monomer gradually into the trunk polymer used as starting material, or to introduce dropwise a solution of the trunk polymer in the respective monomer into the reaction vessel.

The reaction temperature depends on the monomer and initiator used and gradually varies between 50 and 100° C. The reaction may also be carried out at a lower temperature, for example 20° C, or higher temperature, for example 120° C, and under pressure, if desired.

The process of this invention may be carried out continuously or discontinuously and is preferably conducted in the atmosphere of an inert gas, for example in the presence of nitrogen.

Residues of unreacted monomers may be removed, for example, by evacuating the reaction vessel or by steam distillation.

It can be proved in a relatively simple manner that graft copolymers are obtained by the process of this invention. The above mentioned nitrogen-containing monomers alone polymerise exclusively to methanol-insoluble homopolymers, while the pure 1:2-epoxyhydrocarbon polymers used in this invention are almost exclusively soluble in methanol.

In the case of graft copolymers which contain a high proportion of trunk polymer, homopolymeric material formed as by-product is obtained as residue in methanolic solution. On the other hand, it is possible with graft copolymers containing a low proportion of trunk polymer to remove unreacted trunk polymer by extraction with methanol.

In view of the fact that the reaction products, freed in the manner described above from unreacted trunk polymer or polymer possibly formed and built up from the nitrogen-containing monomers used, contain nitrogen in a proportion smaller than that which a homopolymer exclusively built up from the nitrogen-containing monomer must contain, and further in view of the fact that the Morgan test for oxyalkyl content (P. W. Morgan, ind. Eng. Chem. 18 (1946), page 500) gives positive results for the purified products obtained by this invention, it follows that graft polymerisation must have taken place.

In view of the fact that the most various

1:2-epoxyhydrocarbon polymers can be used in the presence of this invention, it is possible to prepare graft copolymers having very different properties which can be substantially adapted to the specific purpose for which the products are used.

The ratio by weight in which the two starting components are used, that is, trunk polymer and nitrogen-containing monomer, substantially determines the basic character of the resulting graft copolymers. When the nitrogen-containing monomer is the predominant portion, graft copolymers are obtained which possess properties that are similar to those of homopolymers made from the nitrogen-containing monomers.

Conversely, when the trunk polymer is the predominant portion, products are obtained which, owing to their properties, must be considered as modified 1:2-epoxyhydrocarbon polymers.

The products obtained by the process of this invention accordingly constitute partially liquid, wax-like or hard, solid substances.

Graft copolymers obtained, for example, from polyethylene glycol and an excess of acrylonitrile are suitable for use as starting materials for fibre-making. Their preparation is much simpler than the polymerisation of acrylonitrile in an aqueous medium in the presence of polyethylene glycol in view of the fact that in this previously proposed polymerisation method an emulsion is obtained that must first be precipitated. This involves the difficulty of completely removing salts from the crude fibrous material which is an essential feature for fibre-making as already stated above.

The products which are obtained from polyalkylene glycols in the presence of a deficiency of monomers can be used as emulsifiers, protective colloids and quite generally as textile auxiliary agents.

The following Examples illustrate the invention, the parts being by weight unless otherwise stated.

EXAMPLE 1

A reaction vessel provided with reflux condenser and dropping funnel was charged with 10 parts of a solution consisting of 90 parts acrylonitrile, 10 parts of a polyethylene glycol having a molecular weight of 25,000, and 0.35 part dibenzoyl peroxide, and the whole was heated in a steam bath at 80° C.

After polymerisation had set in, the remaining solution was run in slowly within about 1.5 hours.

The graft copolymer separated as it was insoluble in the monomer itself as well as in the above solution.

When all monomer had been added, the bath temperature was increased within 2 hours to 95° C and unreacted acrylonitrile was removed under a reduced pressure of

about 30 mm of mercury. Unreacted polyethylene glycol, if any, was removed by dissolving the reaction product in hot dimethylformamide and introducing the resulting solution with vigorous stirring into much water. The graft copolymer was precipitated and unchanged polyethylene glycol remained in the solution. Reprecipitation was repeated three times, the graft copolymer was filtered off and dried in a vacuum drying cabinet at 40° C under a pressure of 30 mm of mercury until its weight remained constant.

90 Parts of a slightly yellowish powder containing 8.9% by weight of bound oxyethyl structures (P. W. Morgan, loc. cit.) were obtained.

EXAMPLE 2

2000 Parts of polyethylene glycol having a molecular weight of 2000 mixed with 4.2 parts of dibenzoyl peroxide were melted at 80° C under nitrogen in a stirring vessel provided with jacket heating, thermometer, reflux condenser and dosing pump. 424 Parts of acrylonitrile were slowly pumped in within 2 hours. The mixture was then stirred for 1.5 hours at a jacket temperature of 100° C. Finally, a vacuum of about 30 mm of mercury was produced for 30 minutes in the reaction vessel in order to remove unreacted acrylonitrile, if any.

The reaction product was removed from the vessel as melt and spread on to trays where it solidified into solid flat plates.

The slightly yellowish product yielded a colloidal solution in water. A 10% aqueous solution had a viscosity of 41.5 centipoises at 20° C. A 1% aqueous solution had a surface tension of 47 dynes/cm.. The product contained 17.1% of bound acrylonitrile.

EXAMPLE 3

The following mixture was melted at 80° C under nitrogen in a kneader provided with jacket heating and internal thermometer: 528 parts of polyethylene glycol having a molecular weight of 25,000, 2 parts of dilauroyl peroxide and 150 parts of acrylamide.

As soon as a homogeneous melt had formed, the temperature was raised to 95° C and the whole was kneaded for a further 1.5 hours.

The product was discharged as melt and cast into flat plates.

The product obtained had a wax-like nature, was colourless and dissolved in water to a clear solution: a 10% aqueous solution had a viscosity of 31 centipoises at 20° C and a 1% aqueous solution had a surface tension of 48 dynes/cm..

10 parts of the product so obtained were treated with 90 parts methanol, the resulting milky solution was centrifuged whereby acrylamide homopolymer which had formed as by-product was precipitated as deposit.

A part of the supernatant clear solution was evaporated in vacuo at 30 mm of mercury.

The graft copolymer so freed from acrylamide-homopolymer gave the following analytical data:

oxyethyl according to Morgan: 88.7%
nitrogen according to Kjeldahl: 2.1%.

EXAMPLE 4

A reaction vessel provided with reflux condenser and dropping funnel was charged with 10 parts of a solution consisting of 70 parts acrylonitrile, 30 parts of a polypropylene glycol having a molecular weight of 2000 and 0.7 part α : α '-azo-bisisobutyronitrile, and the whole was heated in a water bath at 80° C.

After polymerisation had set in, the rest of the solution was run in slowly within about 2.5 hours, while the bath temperature was maintained at about 85° C.

When all of the solution had been added, the whole was heated for a further 3 hours at a bath temperature of 95° C and unreacted monomer was removed in vacuo at a pressure of about 30 mm of mercury.

In order to remove unreacted polypropylene glycol, the product was boiled for 3 hours in boiling methanol in which polypropylene glycol is soluble, then filtered off and washed with methanol until the wash methanol in a potassium-bismuth iodide solution as reagent on polypropylene glycol no longer involved precipitation.

The product was then dried in a vacuum drying cabinet at 40° C under a pressure of 30 mm of mercury until its weight remained constant.

65 Parts of a yellowish granular product were obtained. The product gave the following analytical data:

nitrogen content: (Kjeldahl) 23.2%
oxypropyl content: (Morgan) positive.

The Morgan test gave exact quantitative values only for the oxyethyl groups. In the case of higher homologues, for example, oxypropyl, the results obtained are only of qualitative nature.

EXAMPLE 5

A reaction vessel provided with reflux condenser and dropping funnel was charged with 10 parts of a solution consisting of 90 parts acrylonitrile, 10 parts of an oxyethylated polypropylene glycol having a molecular weight of 4,500 and containing about 75% oxethyl, and 0.9 part α : α '-azo-bisisobutyronitrile. The whole was heated in a water bath at 80° C.

After polymerisation had set in, the remaining solution was run in uniformly within about 1.5 hours and the insoluble graft copolymer precipitated.

When all of the solution had been added,

reflux of the monomer ceased within about 15 minutes. The bath temperature was raised to 95° C and unreacted acrylonitrile was removed in vacuo under a pressure of about 30 mm of mercury. The graft copolymer was freed from adhering unchanged oxyethylated polypropylene glycol by treating it for 3 hours with boiling water. The product was then filtered off and dried in a vacuum drying cabinet at 40° C under a pressure of 30 mm of mercury until its weight remained constant.

63 parts of a yellowish, granular material having the following analytical data were obtained:

nitrogen content: (Kjeldahl)	23.6%
oxyalkyl content: (Morgan)	positive.

EXAMPLE 6

In an apparatus as described in Example 2, a solution of 1950 parts acrylonitrile, 48 parts acrylamide, 220 parts polyethylene glycol having a molecular weight of 30,000 and 6.4 parts ammonium persulphate in 6000 parts dimethylformamide was stirred first for 85 hours at 30° C and then for a further 60 hours at 55° C.

Unreacted acrylonitrile was removed from the viscous solution of graft copolymer by a quick vacuum distillation at 50° C under a pressure of 8 mm of mercury. The solution had a viscosity of 1100 centipoises.

A film cast from this solution was clear. When extracted with methanol, it lost only 0.7% of its weight.

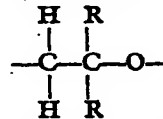
After exhaustive extraction with methanol, the film contained 8.1% oxyethyl (determined by Morgan test). A 1% solution in dimethylformamide of the graft copolymer isolated in the manner described above had a relative viscosity of 1.7.

The solution of the graft copolymer could be easily spun without being subjected to preliminary purification. Fibres made from this solution were distinguished from fibres of acrylonitrile/acrylamide copolymers in which the monomers were copolymerised in the same ratio as indicated above, by their improved hydrophilic properties and improved dyeability.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for the manufacture of graft copolymers, wherein one or more ethylenically unsaturated nitrogen-containing monomers, if desired together with from 1 to 50 per cent (calculated on the total weight of the monomers) of one or more ethylenically unsaturated copolymerisable monomers, is or are graft-polymerised in bulk or in solution in an organic solvent with the aid of free radical polymerisation initiating means and in the absence of water, on to one or more 1:2-epoxy-hydrocarbon polymers, as the trunk

polymer, each containing 5 to 50,000 structural units of the formula



in which R represents a hydrogen atom, or an alkyl radical containing 1 to 6 carbon atoms or a phenyl radical, the nitrogen-containing monomer or monomers and the trunk polymer being used in a ratio of from 99:1 to 1:99 parts by weight respectively.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the nitrogen-containing monomer is acrylonitrile, methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide or vinylidene cyanide, or wherein there is used a mixture of two or more of such monomers.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the graft polymerisation is carried out in the presence of 0.05% to 3.0% by weight, calculated on the total weight of monomer or monomers and trunk polymer, of a free radical polymerisation initiating compound.

4. A process as claimed in claim 3, wherein the polymerisation initiator is a peroxidic compound.

5. A process as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the 1:2-epoxy-hydrocarbon polymer used as trunk polymer is polyethylene glycol having a molecular weight within the range of 500 to 2,200,000.

6. A process as claimed in claim 5, wherein the polyethylene glycol has a molecular weight within the range of 1,000 to 50,000.

7. A process as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the 1:2-epoxy-hydrocarbon polymer used as trunk polymer is polypropylene glycol having a molecular weight within the range of 500 to 10,000.

8. A process as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the 1:2-epoxy-hydrocarbon polymer used as trunk polymer is oxyethylated polypropylene glycol.

9. A process as claimed in any one of claims 1 to 8, wherein the copolymerisable monomer other than the nitrogen-containing monomer is vinyl acetate, vinyl chloride, an ester of acrylic acid, an ester of methacrylic acid, styrene, or isobutylene.

10. A process as claimed in claim 1 which is conducted substantially as described in any one of the Examples herein.

11. A graft copolymer whenever obtained by the process claimed in any one of claims 1 to 10.

12. A graft copolymer consisting of 99 to 1% by weight of one or more 1:2-epoxy-hydrocarbon polymers as trunk polymer, each containing 5 to 50,000 structural units of the formula

55

70

75

85

90

95

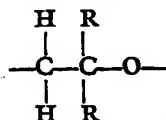
100

105

110

115

120



- in which R represents a hydrogen atom, or an alkyl radical containing 1 to 6 carbon atoms or a phenyl radical, and further consisting of, graft polymerised on to the trunk polymer, 1 to 99% by weight of one or more ethylenically unsaturated nitrogen-containing monomers selected from methacrylonitrile, acrylamide, methacrylamide or vinylidene cyanide, and, if desired, 1 to 50% by weight (calculated on the total weight of the monomers) of one or more ethylenically unsaturated monomeric structures other than said nitrogen-containing monomer.
- 15 13. A graft copolymer as claimed in claim 12, wherein the trunk polymer is polyethylene glycol having a molecular weight within the range of 500 to 2,200,000.
- 10 14. A graft copolymer as claimed in claim 20 13, wherein the polyethylene glycol has a molecular weight within the range of 1,000 to 50,000.
15. A graft copolymer as claimed in claim 12, wherein the trunk polymer is polypropylene glycol having a molecular weight within the range of 500, 10,000.
16. A graft copolymer as claimed in claim 12, wherein the trunk polymer is oxyethylated polypropylene glycol.
17. A graft copolymer as claimed in any one of claims 12 to 16, wherein the monomeric structure other than the nitrogen-containing monomer comprises vinyl acetate, vinyl chloride, an ester of acrylic acid, an ester of methacrylic acid, styrene, or isobutylene.
18. Synthetic fibres which have been obtained from a graft copolymer as claimed in any one of claims 11 to 17.

ABEL & IMRAY,
Chartered Patent Agents,
Quality House, Quality Court,
Chancery Lane, London, W.C.2.